® Offenlegungsschrift

_® DE 199 63 304 Å 1

(5) Int. Cl.⁷: C 08 J 7/16 D 01 F 11/08 B 29 D 9/00 B 32 B 25/02



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

② Aktenzeichen: 199 63 304.5
 ② Anmeldetag: 16. 12. 1999
 ③ Offenlegungstag: 29. 6. 2000

30 Unionspriorität:

P 357718/98

16. 12. 1998 JP

Anmelder:

Mitsuboshi Belting Ltd., Kobe, Hyogo, JP

(74) Vertreter:

Wablat, W., Dipl.-Chem. Dr.-Ing. Dr.jur., Pat.-Anw., 14129 Berlin

② Erfinder:

Hasaka, Hitoshi, Kobe, Hyogo, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Werfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur und nach diesem Verfahren hergestellte Faserschnur
- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur. Das Verfahren umfaßt die Behandlung einer Faserschnur mit einer ersten Behandlungslösung, welche mindestens eine Isocyanat-Verbindung und/oder eine Epoxy-Verbindung umfaßt; nach der Behandlung der Faserschnur mit der ersten Behandlungslösung wird die Faserschnur mit einer zweiten Behandlungslösung behandelt, welche Resorcin-Formalin-Kautschuklatex umfaßt; nach der Behandlung der Faserschnur mit der zweiten Behandlungslösung wird die Faserschnur mit einer dritten Behandlungslösung behandelt, welche ein halogeniertes Polymer und ein Vulkanisierungsmittel umfaßt; nach der Behandlung der Faserschnur mit der dritten Behandlungslösung wird eine nichtvulkanisierte Ethylen-a-Olefin-Kautschukzusammensetzung durch Vulkanisierung an die Faserschnur gebunden.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Faserschnuren, wie sie als Lastträgerteile in Kraftübertragungsriemen dienen, und insbesondere ein Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine derartige Faserschnur.

10

5

Stand der Technik

In Antwort auf die Forderung nach Energieeinsparung wurden Autos mehr kompakt gestaltet. Motorräume wurden in gleicher Weise kompakt gestaltet. Bei Motoren, die unter hohen Temperaturen arbeiten, müssen die Motorkomponenten, einschließlich der Kraftübertragungsriemen in dem Motorraum bei hohen Temperaturen arbeiten.

Natürlicher Kautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk und Chloropren-Kautschuk wurden in weitem Maße benutzt, um Kraftübertragungsriemen zu konstruieren. Jedoch tendieren diese Kautschuke dazu, bei Umgebungen unter hoher Temperatur, in denen sie betrieben werden, vorzeitig zu brechen. Dieses Brechen ist typischerweise ein Problem, in dem Kompressions-Kautschuk-Teil des Riemens.

Es wurden Forschungsanstrengungen unternommen, um die Hitzebeständigkeit von Chloropren-Kautschuk zu erhöhen, um das Problem des vorzeitigen Versagens anzugehen. Es wurden Alternativen zu den oben genannten Kautschuken vorgeschlagen. Beispielsweise wird in der Japanischen-Nichtgeprüften-Patent-Publikation Nr. 6-345948 vorgeschlagen, daß Ethylen-α-Olefin-Elastomere, wie Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und ähnliche für Kraftübertragungsriemen verwendet werden aufgrund ihrer hohen Resistenz gegenüber Hitze und Kälte und weil diese Kautschuke relativ preisgünstig sind.

Jedoch besitzt Ethylen-Propylen-Kautschuk eine relativ geringe Reißfestigkeit und kann eine noch geringere Reißfestigkeit aufweisen in einem Peroxid-Vulkanisierungssystem. Als Ergebnis können lasttragende Schnuren in dem Riemen bei der Verwendung wegbrechen.

Ein Schwefel-Vulkanisierungssystem macht es allgemein schwierig, ein hinreichendes Maß an Vulkanisierung zu erreichen, wodurch der Riemen während der Benutzung übermaßig abgenutzt wird. Dies gilt besonders für V-gerippte Riemen. Bei dieser Art Riemen sammelt sich der Abnutzungsstaub üblicherweise zwischen den Rippen an der Basis an. Dies kann eventuell zu einer klebrigen Abnutzung führen, welche ein problematisches Geräusch erzeugt.

Zur Steigerung des Vulkanisierungsgrades ist die Verwendung von EPDM bekannt, welches eine große Anzahl von Doppelbindungen aufweist, um dadurch die Klebe-Abnutzung auf ein gewisses Maß zu verringern. Jedoch kann dieses Ergebnis zu einer Verringerung der Hitzebeständigkeit führen.

Es bestand ebenfalls ein Problem bei der effektiven Bindung von Ethylen-α-Olefin-Elastomer an eine Faserschnur. Es ist bekannt, ein Fasermaterial in eine Tauchlösung von Resorcin-Styrol-Butadien-Vinyl-Pyridin-Latex einzutauchen, woran sich eine Vulkanisierungs-Bindung einer EPDM-Kautschukzusammensetzung an das Fasermaterial anschließt. Dies ist beispielsweise in der Japanischen-Nichtgeprüften-Patent-Publikation Nr. 8-113657 beschrieben. In der Japanischen-Nichtgeprüften Patent-Publikation Nr. 8-113656 wird ein Verfahren beschrieben, in welchem Fasermaterial in einer Bindungslösung von Resorcin-Formalin-Kautschuk-Latex behandelt wird, wonach eine Vulkanisierungsbindung durchgeführt wird mit einer EPDM-Kautschukzusammensetzung, welche einen Methylen-Donor, einen Methylen-Akzeptor und eine Silicium-Verbindung enthält.

Während die Behandlung mit einer Lösung von Resorcin-Styrol-Butadien-Vinyl-Pyridin-Latex die Bindungsfestigkeit erhöht, können dennoch bei Benutzung derartiger Fasern als lasttragende Schnuren in einem Kraftübertragungsriemen, der einer wiederholten Biegung unterworfen wird, die lasttragenden Schnuren sich vorzeitig vom Kautschuk ablösen, in den sie eingebettet sind.

Auch wenn ein Fasermaterial mit einer EPDM-Kautschukzusammensetzung behandelt ist, welche einen Methylen-Donor, einen Methylen-Akzeptor und eine Silicium-Verbindung aufweist, kann eine derartige Faser, wenn sie als lasttragende Schnur in einem Kraftübertragungsriemen verwendet wird, der einer wiederholten Biegung unterworfen wird, auch vorzeitig sich vom Kautschuk ablösen, in dem sie eingebettet sind.

Zusammenfassung der Erfindung

In einer Form betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur. Das Verfahren umfaßt die Behandlung einer Faserschnur mit einer ersten Behandlungslösung, welche wenigstens eine Isocyanat-Verbindung und/oder eine Epoxy-Verbindung aufweist; nach der Behandlung der Faserschnur mit der ersten Behandlungslösung wird die Faserschnur mit einer zweiten Behandlungslösung behandelt, welche Resorcin-Formalin-Kautschuk-Latex enthält; nach Behandlung der Faserschnur mit der zweiten Behandlungslösung wird die Faserschnur mit einer dritten Behandlungslösung behandelt, welche ein halogeniertes Polymer und ein Vulkanisierungsmittel umfaßt; nach der Behandlung der Faserschnur mit der dritten Behandlungslösung wird eine nichtvulkanisierte Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an die Faserschnur durch Vulkanisierung gebunden.

Die dritte Behandlungslösung kann einen Bindungs-Kautschuk enthalten.

Das halogenierte Polymer und der Bindungs-Kautschuk in der dritten Behandlungslösung können in einem Verhältnis von 3:7 bis 7:3 vorhanden sein.

In einer Form hat die Faserschnur eine feste Aufnahme eines Bindemittels im Bereich von 3-16 Gew.-% nach dem Abschluß der Bindung, wobei das Bindemittel aus dem halogenierten Polymer in der dritten Behandlungslösung hergestellt wird.

Der Bindungs-Kautschuk kann ein Ethylen-α-Olefin-Kautschuk sein.

In einer Form ist der Emylen- α -Olefin-Kautschuk mindestens eine der Verbinderigen a) EPDM-Kautschuk hergestellt aus einem Ethylen-Propylen-Dien-Monomer und b) EPR-Kautschuk.

Die Schnur kann eine Schnur aus verdrillter Faser sein, das bedeutet mindestens eine Aramid-Faser und/oder Polyester-Faser

Die Isocyanat-Verbindung kann mindestens eine der Verbindungen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Toluol-2,4-diisocyanat, Polymethylen-polyphenyl-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Polymyl-polyisocyanat und ähnliche sein.

Die Isocyanat-Verbindung kann vermischt sein mit mindestens einem organischen Lösungsmittel und einem organischen Lösungsmittel, welches mindestens eine der Verbindungen Toluol und Methylethylketon ist.

Das Verfahren kann ferner die Urnsetzung der Isocyanat-Verbindungen mit einem Blockierungsmittel umfassen, um ein Polyisocyanat mit einer blockierten Isocyanat-Gruppe herzustellen.

Die Epoxy-Verbindung kann mindestens eine sein unter a) einem mehrwertigen Alkohol, b) einem Produkt, welches aus der Umsetzung von Polyalkylenglykol mit einer halogenhaltigen Epoxy-Verbindung gewonnen wurde und c) einem Produkt, welches erhalten wurde durch die Reaktion eines mehrwertigen Phenols mit einer halogenhaltigen Epoxy-Verbindung.

Der Schritt der Behandlung der Faser mit einer ersten Behandlungslösung kann das Eintauchen der Faserschnur in die erste Behandlungslösung für 0,5–30 Sekunden und nachfolgende Trocknung der Faserschnur für 2–5 Minuten bei 150–190°C umfassen.

Das Resorcin-Formalin-Kautschuk-Latex der zweiten Lösung kann ein Gemisch sein aus einem Resorcin-Formalin-Polykondensat und einem Kautschuk-Latex, wobei das molare Verhältnis von Resorcin zu Formalin im Bereich von 3:1 bis 1:3 liegt.

Das Kaulschuk-Latex kann mindestens eine der Verbindungen sein aus einem Acrylnitril-Butadien-Kautschuk-Latex (NBR-Latex) und einem hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk-Latex (H-NBR-Latex).

Das Resorcin-Formalin-Polykondensat kann einen Harzgehalt von 5-100 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Kautschuk-Latex aufweisen, wobei der gesamte Feststoffgehalt des Resorcin-Formalin-Polykondensats zwischen 5 und 40% liegt.

Der Schritt der Behandlung der Schnur mit der zweiten Behandlungslösung kann das Eintauchen der Faserschnur in die zweite Behandlungslösung bei einer Temperatur von 5-40°C für 0,5-30 Sekunden umfassen, woran sich eine Trocknung der Faserschnur für 1-3 Minuten bei 200-250°C anschließt.

Das halogenierte Polymer der dritten Behandlungslösung kann mindestens eine der Verbindungen chlorierter Kautschuk, Chloropren-Kautschuk und chlorsulfonierter Polyethylen-Kautschuk sein.

30

50

60

Der Bindungskautschuk kann mindestens einer sein unter Ethylen-α-Olefin-Kautschuk, NBR, SBR und Ethylen-α-Olefin-Kautschuk, daß heißt, mindestens eines von EPDM und EPT.

Das Vulkanisierungsmittel kann mindestens eines sein unter Dibenzothiazildisulfid (MMBTS), Tetramethylthiuram-disulfid (TMTD), N-Cyclohexyl-2-benzothiazil-Sulfenamid (CBS), Tetramethylthiuram-Monosulfid (TMTM), Mercaptobenzothiazol (MBT), PZ (ZnMDC) und Schwefel.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur. Das Verfahren umfaßt das Behandeln einer Faserschnur mit einer ersten Behandlungslösung, welche mindestens eine Isocyanat-Verbindung und/oder Epoxy-Verbindung umfaßt; nach der Behandlung der Faserschnur mit der ersten Behandlungslösung wird die Faserschnur mit einer zweiten Behandlungslösung behandelt, welche Resorcin-Formalin-Kautschuk-Latex umfaßt, wobei das Kautschuk-Latex mindestens ein Acrylnitril-Butadien-Kautschuk-Latex umfaßt; nach der Behandlung der Faserschnur mit der zweiten Behandlungslösung wird die Faserschnur mit einer dritten Behandlungslösung behandelt, welchen eine chlorierten Kautschuk, einen Ethylen-α-Olefin-Kautschuk und ein Vulkanisierungsmittel umfaßt, wobei das Verhältnis von chloriertem Kautschuk zu Ethylen-α-Olefin-Kautschuk 3:7 bis 7:3 beträgt, so daß die Faserschnur eine feste Aufnahme von Bindungsmittel im Bereich von 3-16 Gew.-% besitzt bei Abschluß der Bindung, wobei das Bindungsmittel einschließlich Kautschuk in der dritten Behandlungslösung vorhanden sind; nach der Behandlung der Faserschnur mit der dritten Behandlungslösung wird eine nichtvulkanisierte Ethylen-α-Olefin-Kautschuk-Zusammensetzung durch Vulkanisierung an die Faserschnur gebunden.

Die Erfindung betrifft ferner eine Faserschnur, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt wurde.

Genaue Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist ein Blick im Querschnitt auf einen V-förmig gerippten Riemen mit faserförmigen, lasttragenden Schnuren, welche mit einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung daran gebunden sind gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 ist ein Blick im Querschnitt auf einen V-Riemen mit faserförmigen, lasttragenden Schnuren, welche mit 55 Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung daran gebunden sind gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung, welche das Verhältnis zwischen dem Anteil an chloriertem Kautschuk und der Bindungsstärke darstellt;

Fig. 4 ist eine graphische Darstellung, welche das Verhältnis zwischen der prozentualen Aufnahme von Bindungsmittel und der Bindungsstärke beschreibt.

Detaillierte Beschreibung der Zeichnungen

Unter Bezugnahme auf Fig. 1 wird eine Form des Kraftübertragungsriemens, mit welchem die vorliegende Erfindung durchgeführt werden kann, unter 10 aufgeführt. Der Riemen 10 ist ein V-gerippter Riemen mit einem Körper 12, in welchem Lastträgerbänder 14 eingebettet sind. Fasergarne werden zu Schnuren 14 von hoher Festigkeit und geringer Ablenkung verzwirnt. Die Schnuren 14 sind in einer kissenförmigen Kautschukschicht 16 eingebettet und definieren die neutrale Ebene des Riemens. Innerhalb der neutralen Ebene ist der Riemen-Kompressionsabschnitt 18. Der Kompressions-

abschnitt 18 ist teilweise definiert durch eine Kautschukschicht 20, welche an die kissenförmige Kautschukschicht 16 gebunden ist. Die Kautschukschicht 20 hat einzelne, im seitlichen Abstand voneinander darin gebildete Rippen. Die Rippen 22 erstrecken sich in Längsrichtung des Riemens 10. Zwei gummierte Gewebeschichten 24 sind auf der Außenseite der kissenförmigen Kautschukschicht 16 angebracht.

Der Kautschuk der Schicht 20 kann kurze Verstärkungsfasern 26 enthalten, welche sich allgemein in einer lateralen Richtung bezüglich des Riemenkörpers 12 erstrecken. Die Fasern 26 bestehen mindestens aus einem der Stoffe Aramid, Nylon, Polyester, Vinylon und Baumwolle, vorzugsWeise in einer Menge von 1-50 Gewichtsteilen und besonders bevorzugt mit 5-25 Gewichtsteilen.

Der Kautschuk in der kissenförmigen Kautschukschicht 16 ist vorzugsweise aus einem Ethylen-α-Olefin-Elastomer hergestellt, welches hitzeresistent ist, fest an die lasttragenden Schnuren 14 gebunden werden kann und leicht mit Schwefel vulkanisierbar ist. Sofern erforderlich, können Verstärkungsmittel, wie Ruß und Silica, Füllstoffe wie Calciumcarbonat und Talkum, Weichmacher, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel und Farbstoffe, wie sie üblicherweise in Kautschukzusammensetzungen, benutzt werden eingesetzt werden.

Die Menge an Schwefel, welche in der kissenförmigen Kautschuk-Schicht 16 verwendet wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5-3,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des verwendeten Ethylen-α-Olefin-Elastomers.

Von den Ethylen-α-Olefin-Elastomeren, die in der kissenförmigen Kautschukschicht 16 benutzt werden, soll EPDM einen Iod-Wert von mehr als 4, jedoch weniger als 40 aufweisen. Iod-Werte von weniger als 4 können die EPDM-Kautschukzusammensetzung unzureichend vulkanisieren, wodurch in Konsequenz die lasttragenden Schnuren 14 während der Benutzung herausspringen können. Auf der anderen Seite können Tod-Werte oberhalb von 40 verantwortlich sein für eine verzögerte Vernetzung der Kautschukzusammensetzung, was potentiell zu einer unbequemen Handhabung und einer schlechten Hitzebeständigkeit führt.

Die Erfindung kann ebenfalls an einem V-Riemen durchgeführt werden, wie er unter 30 in Fig. 2 dargestellt ist. Der V-Riemen 30 besitzt einen Körper 32 mit lasttragenden Schnuren 34, die in einer kissenförmigen Kautschukschicht 36 eingebettet sind. Eine Kautschukschicht 38 in dem Kompressionsabschnitt des Riemens 30 haftet an der Innenseite der kissenförmigen Kautschukschicht 36. Eine einzelne Schicht 40 aus gummiüberzogenem Fasermaterial ist an der Innenseite der Kautschukschicht 38 angeordnet.

Drei derartige Schichten 42 sind an der Außenseite der kissenförmigen Kautschukschicht 36 angeordnet.

Gegebenenfalls sind Zähne (nicht dargestellt) entlang der Länge des Riemenkörpers 32 in regelmäßigen gewünschten Abständen angeordnet.

Die vorliegende Erfindung betrifft das Binden von Ethylen-α-Olefin-Kautschuk an Schnuren, wie an lasttragende Schnuren 18, 34 in den Riemen 10, 30. Es soll verstanden werden, daß die Erfindung durchgeführt werden kann unter Einführung der Fasern an anderer Stelle in die Riemen und in Riemen, welche eine unterschiedliche Konfiguration aufweisen als die dargestellten Riemen.

Die Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung, welche für die vorliegende Erfindung geeignet ist, kann aus EPDM-Kautschuk bestehen, welches von einem Ethylen-Propylen-Dien-Monomer abgeleitet ist. Beispiele für Dien-Monomere sind Dicyclopentadien, Methylennorbornen, Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien, Cyclooctadien und ähnliche. Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR) kann ebenfalls verwendet werden.

Um diese Kautschuke zu vulkanisieren, können Schwefel oder ein organisches Peroxid verwendet werden. Das organische Peroxid kann mindestens eine der Verbindungen Dicumylperoxid, Di-t-butylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Benzoylperoxid, 1,3-bis(t-Butylperoxyisopropyl)benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexen-3, 2,5-Dimethyl-2 (benzoylperoxy)-hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-mono(t-butylperoxy)-hexan und ähnliche sein. Diese organischen Peroxide können allein oder in Kombination eingesetzt werden und sind vorzugsweise vorhanden in einer Menge von 0,005 bis 0,02 g/mol bezogen auf 100 g eines Ethylen-α-Olefin-Elastomers.

Co-Agenzien für die Vulkanisierung können zugefügt werden, um den Grad der Vulkanisierung zu steigern und um Klebrigkeit bei der Benutzung zu vermeiden. Die Co-Agenzien bei der Vulkanisierung können mindestens eine der Substanzen TIAC, TAC, 1,2-Polybutadien, Metallsalze von ungsättigten Carbonsäuren, Öxime, Guanidine, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, N-N'-m-Phenylenbismaleimid, Schwefel und ähnliche sein. Alle diese Verbindungen werden üblicherweise bei der Vulkanisation mit Peroxiden verwendet,

Andere Additive können nach Wunsch verwendet werden. Beispielsweise können Verstärkungsmittel wie Ruß und Silica, Füllstoffe wie Calciumcarbonat und Talkum, Weichmacher, Stabilisatoren, Verarbeitungs-Hilfsmittel und Farbstoffe eingesetzt werden, die üblicherweise in Kautschuk-Zusammensetzungen verwendet werden.

Die zur Herstellung der Schnuren 14 verwendeten Fasern sind mindestens eine unter Aramid- und Polyester-Fasern. Die Polyester-Faser kann beispielsweise Polyethylen = terephthalat-Faser (PET-Faser) oder Polyethylen = naphthalat-Faser (PEN-Faser) sein.

Die einzelnen Schnuren 14, 34, die aus dem verzwirnten Garn hergestellt wurden, können nach folgender Beschreibung behandelt werden.

Behandlung Schritt Nr. 1

Unbehandelte Schnuren aus gezwirntem Garn wurden für 0,5-30 Sekunden in eine erste Behandlungslösung eingetaucht, welche aus mindestens einer Isocyanat-Verbindung und/oder einem Epoxy-Harz hergestellt wurde, wonach sie Raumtemperatur ausgesetzt werden, und anschließend mittels Durchführung durch einen Ofen bei 150-190°C für 2-5 Minuten getrocknet werden.

Die Isocyanat-Verbindung wird ausgewählt unter 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Toluol-2,4-diisocyanat, Polymethylen-polyphenyl-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Polyaryl-polyisocyanat (ein handelsmäßig erhältliches Produkt wird derzeit unter der Marke PAPITM vertrieben) und ähnliche.

Es kann auch wünschenswert sein, ein blockiertes Polyisocyanat zu verwenden. Dies wird erhalten durch Umsetzung der oben genannten Isocyanat-Verbindung mit einem Blockierungsmittel, wie Phenol, einem tertiären Alkohol, einem se-

kundären Alkohol oder annlichen Verbindungen, so daß der Isocyanat-Rest in dem erhaltenen Polyisocyanat blockiert

Die Epoxy-Verbindung kann ausgewählt werden unter a) mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit und ähnlichen, b) Produkten, die durch Umsetzung von Polyalkylenglykolen erhalten werden, wie Polyethylenglykol und ähnliche mit halogenhaltigen Epoxy-Verbindungen wie Epichlorhydrin und c) Produkte, welche erhalten werden aus der Umsetzung von mehrwertigen Phenolen, wie Resorcin, bis(4-Hydroxyphenyl)-dimethylmethan, Phenol-Formaldehyd-Harz, Resorcin-Formaldehyd-Harz und ähnliche mit halogenhaltigen Epoxy-Verbindungen. Die Epoxy-Verbindung kann vermischt sein mit einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, Methylethylketon und ähnlichen.

Behandlung Schritt Nr. 2

10

25

60

65

Nach dem Behandlungsschritt Nr. 1 wird die lasttragende Schnur 14, 34 mit einer zweiten Lösung behandelt, welches eine RFL-Lösung darstellt. Die RFL-Lösung kann ein Gemisch aus Resorcin-Formalin-Polykondensat und einem Kautschuk-Latex sein. Das molare Verhältnis von Resorcin zu Formalin ist vorzugsweise 3:1 bis 1:3, um eine gute Bindungsstärke zu erhalten. Vorzugsweise ist der Kautschuk-Latex mindestens eine Verbindung aus der Reihe Acrylnitril-Butadien-Kautschuk-Latex (NBR-Latex) und einem hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuklatex (H-NBI-Latex) zur Erzielung einer guten Bindungsstärke.

Das Resorcin-Formalin-Polykondensat wird gemischt, um einen Harz-Gehalt von 5-100 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des Kautschuklatex zu haben, bezogen auf den Kautschuk-Gehalt. Der gesamte Festgehalt des Polykondensats wird auf 5-40% eingestellt.

Die zweite Behandlungslösung wird während des Eintauchens der Faserschnuren 14, 34 auf 5-40°C gehalten. Die Schnuren 14, 34 werden für 0,5-30 Sekunden eingetaucht. Die Schnuren 14, 34 werden sodann für 1-3 Minuten in einem Ofen, der bei 200-250°C gehalten wird, erhitzt.

Behandlung Schritt Nr. 3

Die dritte Behandlungslösung wird hergestellt durch Zugabe eines Vulkanisierungsmittels zu einem halogenierten Polymer. Ein anderer Bindungskautschuk kann dem halogenierten Polymer und dem Vulkanisierungsmittel zugesetzt werden. Das halogenierte Polymer kann mindestens eines sein aus der Reihe von chloriertem Kautschuk, Chloropren-Kautschuk und chlorsulfoniertem Polyethylen-Kautschuk.

Der Bindungs-Kautschuk ist vorzugsweise ein anderer als das halogenierte Polymer. Geeignete Beispiele des Bindungs-Kautschuks sind Ethylen-α-Olefin-Kautschuk, NBR, SBR und ähnliche. Sofern Ethylen-α-Olefin-Kautschuk verwendet wird, ist es vorzugsweise ein EPDM- oder EPT-Kautschuk.

Das Vulkanisierungsmittel kann mindestens eines sein aus der Reihe von Dibenzothiazildisulfid (MBTS), Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), N-Cyclohexyl-2-benzothiazilsulfenamid (CBS), Tetramethylthiurammonosulfid (TMTM), Mercaptobenzothiazol (MBT), PZ (ZnMDC) und Schwefel. Mittels Vulkanisierungs-Bindung bei 140–180°C verbessert das Vulkanisierungsmittel die Bindungsstärke zwischen der Faserschnur 14, 34 und der verwendeten Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung.

Sofern ein Bindungs-Kautschuk, welcher anders als das halogenierte Polymer ist, der dritten Behandlungslösung zugesetzt wird, beträgt das Verhältnis von halogeniertem Polymer zu Bindungs-Kautschuk vorzugsweise 3:7 bis 7:3. Das Verhältnis innerhalb dieses Bereiches trägt zur Bindungsstärke bei.

Zusätzlich besitzt die Faserschnur 14, 34 eine feste Aufnahme des Bindungsmittels im Bereich von 3-16 Gew.-% bei Abschluß der Bindung. Dies macht die Schnuren 14, 34 weniger aufnahmefähig gegenüber Rückständen, als aus dem Erscheinen geschlossen werden kann. Dies schützt die Schnur ebenfalls davor, überlagert zu werden oder auseinanderzugehen während des Drehens, wenn der Riemen gebildet wird.

Ein beispielhaftes Verfahren wird nun bezüglich der Herstellung des Riemens beschrieben.

Die gummierten Gewebeschichten 24 und die kissenförmige Kautschuk-Schicht 16 werden auf eine Formtrommel aufgebracht. Die lasttragenden Schnuren 14 werden spiralförmig darüber gewickelt. Die Kautschuk-Schicht 20 wird sodann auf die kissenförmige Kautschuk-Schicht 16 aufgebracht. So wird eine Laminatrohr-Unteranordnung erhalten, welche unter Verwendung von Schwefel oder einem organischen Peroxid vulkanisiert wird.

Der vulkanisierte Schlauch wird sodann über Antriebsrollen gezogen und über angetriebene Rollen und wird sodann mit einer vorgewählten Geschwindigkeit unter einer vorbestimmten Spannung gezogen. Während dies auftritt, wird eine rotierende Schleifscheibe gegen den Riemenschlauch gedrückt. 3–100 Aussparungen werden geschliffen durch die ausgesetzte Oberfläche der Kautschuk-Schicht 20 auf dem vulkanisierten Schlauch, um die Rippen 22 zu bilden.

Nach Abschluß der Rippenbildung wird der Schlauch von den Antriebsrollen und den angetriebenen Rollen entfernt und auf eine andere Anordnung von Antriebsrollen und angetriebenen Rollen aufgezogen und bei einer vorgewählten Geschwindigkeit gezogen. Eine Schneidvorrichtung wird sodann verwendet, um den Riemenschlauch auf eine vorbestimmte Breite zu schneiden, wie sie durch die gewünschte Breite für den Riemen 10 vorgegeben ist.

Spezifische Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf spezielle Beispiele beschrieben.

Schnurbildung

Eine Schnur aus verzirntem Garn, welches aus Polyethylen-Terephthalat hergestellt wurde und eine $1100\,d/1\times5$ Konfiguration aufweist, wurde hergestellt und bei einer Spannung von 500 g in eine erste Behandlungslösung eingetaucht, welche die nachfolgende in Tabelle 1 dargestellt Zusammensetzung besaß.

Tabelle 1

Formulierte Komponenten	Teile
Polymeres Isocyanat	10
Toluol	90
Gesamt	100

Nach Erhitzen auf 180°C für 4 Minuten wurde die Schnur in eine zweite Behandlungslösung eingetaucht, welche die Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 aufwies und sodann bei 230°C für 2 Minuten erhitzt.

Tabelle 2

15		Tabelle 2
	Formulierte Komponenten	Teile
	NBR-Latex (40%)	100
20	Resorcin	14,6
	37 % Formalin	9,2
	Natriumhydroxid (10 %)	1,5
25	Wasser	262,5
	Gesamt	387,8

Die Schnur wurde sodann in eine dritte Behandlungslösung eingetaucht, welche eine Zusammensetzung gemäß Tabelle 3 aufwies und sodann bei 100°C für 3 Minuten wärmebehandelt.

35

5

10

40

45

50

55

60

¢	1	,
	đ)
2	_	3
Ī	٩	ï
	۲	כ
	a	3

-		1		-									<u> </u>
piele	4	0	10	•	•		•	06	100	7,5	40	01	gut
Vergleichsbeispiele	3	H	•	•	-	10	'	06	100	8,1	40	0	gut
rgleic	7	Ð	•	-	5	5	•	90	100	1,7	40	10	gut
Ve	-	F		S		5	,	8	100	8,1	40	15	gut
	=	z	0_		•	•	0,1	8	100	7,2	350	85	gut
	01	Σ	6		•	_		96	100	7,3	150	10	gut
	6	L	7			3	•	8	001	2,6	450	70	gut
	∞	¥	S		,	5		8	100	7,2	>500	110	gut
	7	-	6			7		8	100	6,7	400	8	gut
iele	9	-	-		·	6		8	100	8,0	200	30	gut
Beispiele	5	ы	12			12		9/	8	19,4	400	100	NG NG
	4	a	∞			∞	 		>500	120	gut		
	3	O	S			5		96	100	7,2	>500	100	gut
	2	В	3	-		3		94	100 4,2 >500		85	gut	
	-	V	-	1.	1.	-		86	901	12	250	40	gut
		Behandlungslösung	chlorierter Kautschuk	NBR-Kautschuk	SBR-Kautschuk	Bindungs-Kautschuk	Schwefel	Toluol	Gesamt	Aufnahme (%)	Raumtemperatur	120 °C	Aussehen
		Formulierung	Formulierte	Komponenten							Bindungsstärke	[N/25 mm]	

Die Schnur wurde sodann eingebracht in einen Kraftübertragungsriemen als lasttragende Schnur. Die Zusammensetzung des verwendeten Binde-Kautschuks ist in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

	· · - · · · · · ·
Formulierte Komponenten	Teile
EPDM-Polymer	100
Zinkoxid	5
Stearinsäure	1
Ruß	15
Hydratisierte Kieselsäure	30
Resorcin-Formalin-	2
Polykondensat	·
Beschleuniger (MBTS)	1,5
Schwefel	2
Hexamethoxymethyololmelamin	4
Gesamt	100
	EPDM-Polymer Zinkoxid Stearinsäure Ruß Hydratisierte Kieselsäure Resorcin-Formalin- Polykondensat Beschleuniger (MBTS) Schwefel Hexamethoxymethyololmelamin

25 Die verwendeten Behandlungsschritte sind in der nachfolgenden Tabelle 5 angegeben:

Tabelle 5

30		L	Beispiele									Vergleichs- beispiele					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	T ₂		3	4
	Erster Behandlungsschritt																
35	Behandlungslösung	Behandlungsslösung 1															
	Behandlungsbedingungen	180°C x 4 min.															
	zweiter Behandlungsschritt																
	Behandlungslösung	Behandlungslösung 2															
	Behandlungsbedingungen	230°C x 3 min.															
45	Dritter Behandlungsschritt					T	T				Τ	T				T	T
	Behandlungslösung	A	В	c	D	E	I	J	ĸ	L	м	T _N	1,		G	Н	6
	Behandlungsbedingungen	100°C 3 min.															

Analyse der flachen Kontakthaftungsstärke-Merkmale

Die behandelten Schnuren wurden in Längsrichtung gestreckt und eine gegen die andere gelegt, um eine Gesamtbreite von 25 mm zu erzeugen. Die Schnuren wurden sodann mit einem nichtvulkanisiertem Kautschuk laminiert, dessen Zusammensetzung in der nachfolgenden Tabelle 6 angegeben ist.

60

50

55

Tabelle 6

Teile	11
100	5
5	
1	
35	. 10
20	ı
2	
	15
2	
1	
1	20
2	
1	25
170	
	100 5 1 35 20 2 2 1 1 2

Preß-Vulkanisierung wurde bei 153°C für 30 Minuten durchgeführt und es wurde ein Abzieh-Test vom T-Typ bei einer Geschwindigkeit von 50 mm/min. durchgeführt.

In der Tabelle 3 sind die Testergebnisse dargestellt, welche mit der Kontakthaftung (der Bindungsstärke) zwischen der behandelten Schnur und dem Kautschuk, in welche sie eingebettet war, in Beziehung stehen und sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer Umgebungstemperatur von 120°C gemessen werden. Das Aussehen der Schnur unter denselben Bedingungen wird ebenfalls in Tabelle 3 angegeben. Fig. 3 zeigt ebenfalls das Verhältnis zwischen dem Gehalt an chloriertem Kautschuk und der Bindungsstärke.

Verfahren zur Messung der Aufnahme von Bindungsmittel

35

65

Eine Messung wurde durchgeführt bezüglich des Gewichts pro Meter (W1) der Schnur nach Behandlung bis zum dritten Behandlungsschritt und nachfolgender Trocknung, und auch bezüglich des Gewichts pro Meter (W2) der Schnur nach Behandlung bis zum zweiten Behandlungsschritt und nachfolgender Trocknung. Die Aufnahme des Bindungsmittels relativ zur Schnur wurde durch Zahlenwerte (%) ausgedrückt, die ermittelt wurden durch Division des aufgenommenen Gewichts (W1-W2) durch W2. Fig. 4 zeigt das Verhältnis zwischen der Aufnahme des Bindungsmittels und der Bindungsstärke.

Es kann gesehen werden, daß die dritte Behandlungslösung zu einer effektiven Bindung führt, wenn sie formuliert wird mit einem Gemisch eines Bindungs-Kautschuks und eines halogenierten Polymers. Zum Erzielen der besten Bindung ist es bevorzugt, daß das halogenierte Polymer und der Bindungs-Kautschuk in einem Verhältnis von 3:7 bis 7:3 vermischt werden, wie den Daten in Fig. 3 entnommen werden kann.

In dem Falle, daß die abschließend behandelte Schnur eine Aufnahme eines Bindungsmittels in einer Menge von weniger als 3 Gew.-% aufweist, wobei das Bindungsmittel hergestellt wurde aus dem Polymer und/oder dem in der dritten Behandlungslösung vorhandenen Kautschuk, zeigt die Schnur einen Abfall in der Bindungsstärke, wie den Daten in Fig. 4 zu entnehmen ist. Eine Aufnahme von mehr als 16 Gew.-% führt bei der Schnur zu einer unzureichenden Trocknung während der Wärmebehandlung, so daß die Schnuren empfänglich für die Aufnahme von Rückständen sind, was zu dem Ergebnis führt, daß es einen Kompromiß hinsichtlich des ästhetischen Aussehens gibt. Dies kann ebenfalls zu einer Überlagerung und Abtrennung der Schnur während der Drehung im Laufe des Herstellungsverfahrens des Riemens führen

Das erfindungsgemäße Verfahren kann verwendet werden, um die Einbringung von Fasern in unterschiedliche Teile eines Kraftübertragungsriemens zu erleichtern und in unterschiedliche Typen von Kraftübertragungsriemen einzubringen. Das vorstehend beschriebene Verfahren erleichtert das Binden der Schnuren an eine Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung, um so die behandelten Schnuren geeignet zu machen als lasttragende Schnuren in einem Kraftübertragungsriemen.

Die vorstehende Beschreibung von spezifischen Ausführungsformen soll die breite Konzeption, die von der Erfindung umfaßt wird, erläutern.

Patentansprüche

Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur, wobei

 die Faserschnur zunächst mit einer Behandlungslösung behandelt wird, welche mindestens eine Isocyanatverbindung und/oder eine Epoxy-Verbindung enthält,

- die Faserschmur nach der Behandlung mit der ersten Behandlungslösung mit einer zweiten Behandlungslösung behandelt wird, die Resorcin-Formalin-Kautschuklatex enthält,
- die Faserschnur nach der Behandlung mit der zweiten Behandlungslösung mit einer dritten Behandlungslösung behandelt wird, die ein halogeniertes Polymer und ein Vulkanisierungsmittel enthält und
- nach der Behandlung der Faserschnur mit der dritten Behandlungslösung eine nichtvulkanisierte Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an die Faserschnur durch Vulkanisierung gebunden wird.
- Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch
 worin die dritte Behandlungslösung auch einen Bindungskautschuk enthält.
- Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch
 wobei die dritte Behandlungslösung das halogenierte Polymer und den Bindungskautschuk in einem Verhältnis
 7 bis 7 : 3 enthält.

15

20

25

35

- 4. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin die Faserschnur eine Festaufnahme eines Bindungsmittels im Bereich von 3-16 Gew.-% bezogen auf die abgeschlossene Bindung aufweist und das Bindungsmittel das halogenierte Polymer in der dritten Behandlungslösung enthält.
- Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch
 worin die Faserschnur eine feste Aufnahme eines Bindungsmittels im Bereich von 3–16 Gew.-% bei Abschluß der Bindung aufweist und das Bindemittel das halogenierte Polymer in der dritten Lösung enthält.
- 6. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 2, worin der Bindungskautschuk einen Ethylen-α-Olefin-Kautschuk enthält.
- Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch
 worin der Bindungskautschuk einen Ethylen-α-Olefin-Kautschuk enthält.
- 8. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin der Ethylen-α-Olefin-Kautschuk mindestens a) EPDM-Kautschuk abgeleitet von einem Ethylen-Propylen-Dien-Monomer und/oder b) EPR-Kautschuk enthält.
- 9. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin die Faserschnur eine Schnur aus gezwirnter Faser enthält, die mindestens eine Aramid-Faser und/oder eine Polyester-Faser enthält.
- 10. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin die Isocyanat-Verbindung mindestens eine der Verbindungen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Toluol-2,4-diisocyanat, Polymethylen-polyphenyldiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat und Polyarylpolyisocyanat enthält.
 - 11. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 10, worin die Isocyanat-Verbindung mit mindestens einem organischen Lösungsmittel vermischt ist und/oder mit einem organischen Lösungsmittel, welches mindestens eine der Verbindungen Toluol und Methylethylketon darstellt.
 - 12. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, wobei die Isocyanat-Verbindung mit einem Blockierungsmittel umgesetzt wird, um ein Polyisocyanat mit einer blockierten Isocyanatgruppe herzustellen.
- 13. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin die Epoxy-Verbindung mindestens eine der Verbindungen a) mehrwertiger Alkohol, b) ein Produkt erhalten durch die Reaktion eines Polyalkylenglykols mit einer halogenhaltigen Epoxy-Verbindung und c) ein Produkt erhalten durch die Reaktion eines mehrwertigen Phenols mit einer halogenhaltigen Epoxy-Verbindung enthält.
 14. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anschukzusammen
- spruch 1, worin der Schritt der Behandlung der Faserschnur mit einer ersten Behandlungslösung das Eintauchen der Faserschnur in die erste Behandlungslösung für 0,5-30 Sekunden und anschließendes Trocknen der Faserschnur für 2-5 Minuten bei 150-190°C umfaßt.
 - 15. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin der Resorcin-Formalin-Kautschuklatex der zweiten Lösung ein Gemisch von Resorcin-Formalin-Polykondensat und einem Kautschuklatex enthält, wobei das Mol-Verhältnis von Resorcin zu Formalin im Bereich von 3:1 bis 1:3 liegt.
 - 16. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 15, worin das Kautschuklatex mindestens eine der Verbindungen Acrylnitril-Butadien-Kautschuklatex (NBR-Latex) und hydriertes Acrylnitril-Butadien-Kautschuklatex (H-NBR-Latex) enthält.
- 17. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 16, worin das Resorcin-Formalin-Polykondensat einen Harz-Gehalt von 5-100 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Kautschuklatex aufweist, wobei der gesamte feste Gehalt des Resorcin-Formalin-Polykondensats zwischen 5-40% liegt.
- 18. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin der Schritt der Behandlung der Faserschnur mit einer zweiten Behandlungslösung das Eintauchen der Faserschnur in die zweite Behandlungslösung bei einer Temperatur von 5-40°C für 0,5-30 Sekunden umfaßt und nachfolgend die Faserschnur für 1-3 Minuten bei 200-250°C getrocknet wird.
- 19. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin das halogenierte Polymer der dritten Behandlungslösung mindestens eine der Verbindungen chlorierter Kautschuk, Chloropren-Kautschuk und chlorsulfonierter Polyethylen-Kautschuk umfaßt.
 - 20. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur nach Anspruch 3, worin der Bindungskautschuk mindestens eine der Verbindungen Ethylen-α-Olefin-Kautschuk, NBR, SBR oder einen Ethylen-α-Olefin-Kautschuk umfaßt, der entweder EPDM und/oder EPT ist.

- 21. Verfahren zur Eindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensezung an eine Faserschnur nach Anspruch 1, worin das Vulkanisierungsmittel mindestens eine der Verbindungen Dibenzothiazildisulfid (MBTS). Tetramethylthiurandisulfid (TMTD), N-Cyclohexyl-2-benzothiazilsulfenamid (CBS), Tetramethylthiurantmonosulfid (TMTM), Mercaptobenzothiazol (MBT), PZ (ZnMDC) und Schwefel umfaßt.
- 22. Verfahren zur Bindung einer Ethylen-α-Olefin-Kautschukzusammensetzung an eine Faserschnur, wobei
 - eine Faserschnur mit einer ersten Behandlungslösung behandelt wird, die mindestens eine Isocyanat-Verbindung und/oder eine Epoxy-Verbindung umfaßt,
 - die Faserschnur nach der Behandlung mit der ersten Behandlungslösung mit einer zweiten Behandlungslösung behandelt wird, die Resorcin-Formalin-Kautschuk-Latex enthält, wobei das Resorcin-Formalin-Kautschuk-Latex mindestens ein Acrylnitril-Butadien-Kautschuk-Latex umfaßt,
 - die Faserschnur nach der Behandlung mit der zweiten Behandlungslösung mit einer dritten Behandlungslösung, welche einen chlorierten Kautschuk, einen Ethylen-α-Olefin-Kautschuk und ein Vulkanisierungsmittel umfaßt, behandelt wird, wobei das Verhältnis von chloriertem Kautschuk zu Ethylen-α-Olefin-Kautschuk zwischen 3:7 und 7:3 liegt und die Faserschnur eine feste Aufnahme eines Bindungsmittels im Bereich von 3-16 Gew.-% bei Abschluß der Bindung umfaßt, wobei das Bindungsmittel Kautschuk enthält in der dritten Behandlungslösung, und
 - nach der Behandlung der Faserschnur mit der dritten Behandlungslösung, eine nichtvulkanisierte Ethylenα-Olefin-Kautschukzusammensetzung an die Faserschnur durch Vulkanisierung gebunden wird.
- 23. Faserschnur, die hergestellt wurde nach einem Verfahren eines der Ansprüche 1-22.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

25

20

10

30

35

40

45

50

55

60

- Leerseite -

Nummer: Int.

Int. C 08 J 7/16
Offeragungstag: 29. Juni 2000

DE 199 63 304 A1

Fig. 1

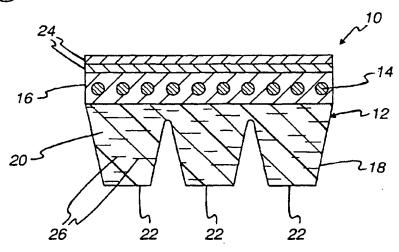
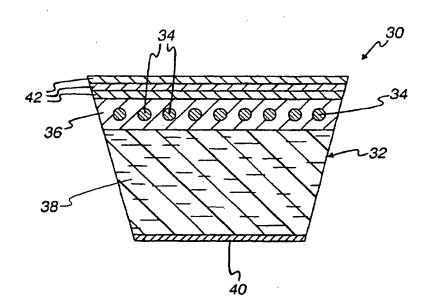
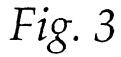
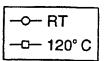


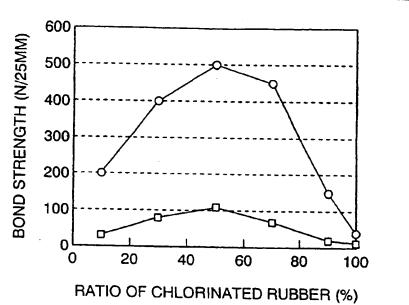
Fig. 2

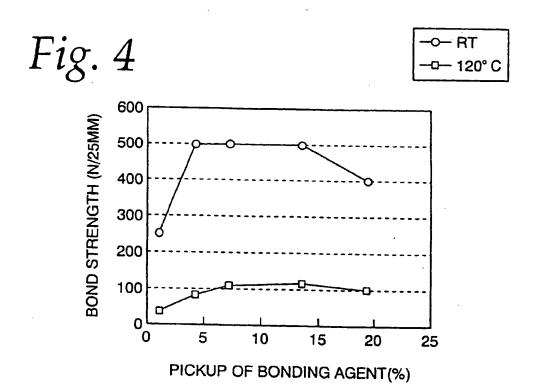


Nummer: Int. Offerwagungstag: DE 199 63 304 A1 C 08 J 7/16 29. Juni 2000









002 026/1019